

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-241405

(43)Date of publication of application : 16.09.1997

(51)Int.Cl.

G08J 7/00
B29C 59/16

(21)Application number : 08-051556

(71)Applicant : AGENCY OF IND SCIENCE &
TECHNOL

(22)Date of filing : 08.03.1996

(72)Inventor : NIINO HIROYUKI
KOGA YOSHINORI
YABE AKIRA

(54) EMISSION OF HIGHLY REACTIVE ACTIVE SPECIES AND MODIFICATION OF SOLID SURFACE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To improve structural characteristics and functions of a surface of a solid by irradiating ultraviolet laser beam having a specified wave length on a surface of a specific solid layer formed on a substrate and emitting highly reactive active species in high purity and in high efficiency.

SOLUTION: On a solid layer, formed on a substrate, consisting of a mixture of a matrix material such as a rare gas, nitrogen gas, carbon dioxide, a fluorinated alkane compound, an alkane compound, an ether or an alcohol and a photo reactive material such as an azide compound, an azo compound, a carbonyl compound, an acid anhydride, a hydrazine or an organic halide compound, ultraviolet laser beam such as argon-fluorine excimer laser beam having a wave length of $\leq 400\text{nm}$ is irradiated to emit highly reactive active species. Further, the emitted highly reactive active species are preferably made to contact a surface of a solid to modify the surface.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-241405

(43) 公開日 平成9年(1997)9月16日

(51) Int.Cl. ⁴	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 J 7/00	3 0 4		C 0 8 J 7/00	3 0 4
B 2 9 C 59/16			B 2 9 C 59/16	

審査請求 有 請求項の数 〇 L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平8-51556	(71) 出願人 000001144 工業技術院長 東京都千代田区霞が関1丁目3番1号
(22) 出願日 平成8年(1996)3月8日	(72) 発明者 新納 弘之 茨城県つくば市東1丁目1番 工業技術院 物質工学工業技術研究所内
	(72) 発明者 古賀 義紀 茨城県つくば市東1丁目1番 工業技術院 物質工学工業技術研究所内
	(72) 発明者 矢部 明 茨城県つくば市東1丁目1番 工業技術院 物質工学工業技術研究所内
	(74) 指定代理人 工業技術院物質工学工業技術研究所長

(54) 【発明の名称】 高反応性活性種の放出方法及び固体表面の改質方法

(57) 【要約】

【課題】 高反応性の活性種を、紫外レーザーを用い、高純度かつ高効率に放出させる方法およびその活性種を用いて固体表面の構造特性や機能性を向上させる方法を提供する。

【解決手段】 基板上に形成したマトリックス物質と光反応性物質との混合物からなる固体層に、波長400nm以下の紫外レーザーを照射することを特徴とする高反応性の活性種の放出方法。この高反応性の活性種を固体表面に接触させることを特徴とする固体表面の改質方法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 基板上に形成したマトリックス物質と光反応性物質との混合物からなる固体層に、波長400nm以下の紫外レーザーを照射することを特徴とする高反応性の活性種の放出方法。

【請求項2】 紫外レーザーとして、アルゴンフッ素エキシマレーザー、クリプトンフッ素エキシマレーザー、キセノン塩素エキシマレーザー又はキセノンフッ素エキシマレーザーを用いることを特徴とする請求項1記載の方法。

【請求項3】 光反応性物質として、アジド化合物、アゾ化合物、カルボニル化合物、酸無水物、ヒドラジン類又は有機ハロゲン化合物を用いることを特徴とする請求項1記載の方法。

【請求項4】 マトリックス物質として、希ガス、窒素ガス、二酸化炭素、フッ素化アルカン化合物、アルカン化合物、エーテル類又はアルコールを用いることを特徴とする請求項1記載の方法。

【請求項5】 請求項1～4のいずれかの方法において放出された高反応性活性種を固体表面に接触させることを特徴とする固体表面の改質方法。

【請求項6】 固体表面が高分子表面である請求項5の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、紫外レーザーによる高反応性活性種放出方法及び固体表面の改質方法に関する。

【0002】

【従来の技術】紫外域の高強度パルス光を発振するエキシマレーザーを用いた高分子材料に代表される有機材料表面のプロセッシングは、有機材料の精密な表面処理・表面加工法として、基礎および応用の両面から活発に検討が進められている。一方、三宅らは、金属や半導体原料の低温凍結ターゲットにレーザーアブレーションを行いを用い、プラズマ化した原料を固体基板上に堆積させて、半導体、金属、誘電体の高純度薄膜を作成する方法を報告している（特開昭63-177414）。この方法では、原料ガス単体を低温の固体基板上に堆積させることでターゲットを得ているが、他に媒体を含まない原料だけの固体膜であるので、高強度のレーザー照射によって原料が原子オーダーまでに細かく分解されてプラズマ化している特徴がある。本発明者らはこれまでに、ヒドラジン類存在下において紫外レーザー照射によりフッ素系高分子成型品表面を親水化させる方法、および、親水化表面に金属膜を堆積させる方法を見いだしてきた（特公平7-5773および特公平7-5776）。親水化表面は、レーザーによって気相中で光分解したヒドラジン分子が成形品表面と反応して、表面のF原子が引き抜かれ、さらに、光分解物のH原子やN₂H₂基が置換す

ることで得られる。しかし、光分解反応は気相中の拡散雰囲気で行われるので、光分解物の組成や状態を精密に制御することはできなかった。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、高反応性の活性種を、紫外レーザーを用い、高純度かつ高効率に放出させる方法およびその活性種を用いて固体表面の構造特性や機能性を向上させる方法を提供することを課題とする。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、前記課題を解決すべく鋭意研究を重ねた結果、本発明を完成するに至った。即ち、本発明によれば、基板上に形成したマトリックス物質と光反応性物質との混合物からなる固体層に、波長400nm以下の紫外レーザーを照射することを特徴とする高反応性の活性種の放出方法が提供される。また、本発明によれば、この高反応性の活性種を固体表面に接触させることを特徴とする固体表面の改質方法が提供される。

【0005】

【発明の実施の形態】本発明で用いる光反応性物質としては、紫外領域に吸収がある化合物であれば任意のものが用いられるが、紫外光照射によって容易に分解する物質が望ましい。例えば、アジド化合物、アゾ化合物、カルボニル化合物、酸無水物、ヒドラジン類、有機ハロゲン化合物などが挙げられる。これらの物質は固体状、液状、気体状であることができる。また、マトリックス物質としては、紫外領域に吸収がない固体状、気体状又は液体状物質で、容易には紫外光照射によって分解しない物質が望ましい。例えば、希ガス、窒素ガス、二酸化炭素などの不活性ガス、フッ素化アルカン化合物、アルカン化合物、エーテル類、アルコール類などが挙げられる。

【0006】基板としては、熱伝導性が高く、マトリックス物質と反応しない物質であればいずれでもよく、例えば、銀などの金属基板、サファイヤ基板、ヨウ化セシウム基板などが好適である。また、基板温度はマトリックス物質が固化している温度であればよいので、アルカン類などを用いる場合には200K以下に（好適には液体窒素温度程度）、希ガスを用いる場合にはこの希ガスのデバイ温度以下（典型的には20K以下）に設定すればよい。

【0007】本発明におけるレーザーとしては、出発原料の吸収帯に一致する紫外光を発振する紫外レーザーが適しており、特に、ArF（波長：193nm）、KrF（248nm）、XeCl（308nm）、または、XeF（351nm）エキシマレーザーが適している。また、Nd⁺:YAGレーザー、色素レーザー、K₂Oレーザー、Nd⁺:YAGレーザーあるいは銅蒸気レーザーの基本波長光を非線形光学素子などにより、4

0.0 nm以下の紫外光領域の高調波に変換したのも有効である。レーザーのフルエンスとしては、高分子やヒドラジンの種類により異なるが、パルス幅がナノ秒程度として約1 mJ/パルス以上の高強度レーザーが望ましい。

【0008】本発明においては、基板上にマトリックス物質と光反応性物質との混合物からなる固体層(膜)を形成させる。この固体層において、光反応性物質の割合は、マトリックス物質に対して、50モル%以下であればよく、好ましくは1~0.01モル%の範囲である。

【0009】基板上にマトリックス物質と光反応性物質との混合物からなる固体層を形成するには、マトリックス物質が固化する低温度に保持されている基板上に、マトリックス物質と光反応性物質との混合物を接触させればよい。例えば、マトリックス物質が常温で液状物質である場合、この液状マトリックス物質に光反応性物質を混合又は溶解させ、この混合液又は溶液を、その低温基板上に塗布すればよい。この場合の塗布方法としては、スプレー法やキャスティング法等を採用することができる。低温基板上に光反応性物質を混入した液状マトリックス物質を塗布すると、マトリックス物質は冷却固化され、基板上にはマトリックス物質と光反応性物質との混合物からなる固体層(膜)が形成される。一方、マトリックス物質が常温で気体状である場合には、そのマトリックス物質が固化する低温度、例えば、希ガスの場合にはそのデバイ温度以下(20 K以下)に冷却された基板表面に、気体状マトリックス物質中にミスト状又は気体状の光反応性物質を混入分散させた混合物をその低温基板表面に吹付ければよい。低温基板上に吹付けられた気体状混合物は、冷却固化され、基板上にはその混合物からなる固体層が形成される。

【0010】本発明では、前記のようにして、基板上に形成されたマトリックス物質と光反応性物質との混合物からなる固体層に、紫外レーザーを照射する。固体層に紫外レーザーを照射すると、その固体層中の光反応性物質が紫外レーザーを吸収し、アブレーションにより高反応性の活性種に変換されるとともに、この活性種は、気体状物質としてその固体層からその上方に向けて放出される。この固体層から放出される活性種は、光反応性物質が光分解したもので、ラジカル種やイオン種からなる高反応性のものである。

【0011】本発明の固体表面の改質方法は、前記のようにして固体層から放出された高反応性の活性種を固体表面に接触させる方法である。固体表面に高反応性の活性種が接触すると、その固体表面上の分子と活性種とが反応し、その固体表面はその活性種の性状に応じて改変される。例えば、その活性種が酸素原子や窒素原子を含むものである場合には、その固体表面にはこのような原子が結合されて、親水性に富む表面となる。逆に、その活性種がフッ素原子を含む場合には、その固体表面には

フッ素原子が結合して親水性に富む表面となる。

【0012】固体表面には有機固体表面、セラミックス固体表面、金属固体表面等の各種の固体表面が含まれる。有機固体表面としては、高分子成型品表面、例えば、熱可塑性樹脂や熱硬化性樹脂から形成された成形品の固体表面等が挙げられる。これらの高分子成型品表面は、その活性種に応じた種々の性状の改質表面に変換させることができる。

【0013】次に、前記固体層における光反応についてさらに詳述する。紫外レーザーを低温の固体層に照射すると、光反応性物質がラジカル、カルベンやナイトレン等の反応性中間体(活性種)に光分解する。反応場に不活性なマトリックス環境を用いているために、光分解物の副反応や連鎖反応が抑制されるので、これらの活性種の寿命は飛躍的に長くなり、高純度で活性種をマトリックス内に保持することができる。このとき、マトリックス環境を用いないと、生成した活性種の距離が近いために、活性種同士が反応することになり、副反応によって純度の低い活性種しか得られない欠点がある。したがって、マトリックス物質を用いることが本発明の重要な点である。

【0014】さらに、紫外レーザーは高強度で基質に照射できるので、パルスレーザーによって上記の光分解反応を爆発的に進行させ、発生した反応熱で固体層を瞬間的に気化・蒸発させること(アブレーション)が可能である。このようなマトリックス場でのアブレーションによってパルス状に発生した気化物質は、飛散する方向に指向性を生じ、また、気化物質は高純度の光分解物とマトリックス物質から構成されている。マトリックス物質自体には反応性がないので、気化物質のビームを高分子成形品などの有機材料表面に照射すると、光分解物だけがその表面と反応することになる。出発原料の化学構造を精密に設計し、レーザー照射を最適化することで、高機能表面を作成するに連した種々の反応性中間体(活性種)を高純度・高濃度のパルスビーム状に得ることができる。

【0015】本発明方法において、紫外レーザーの光強度は、アブレーションが起こるしきい値強度よりも高い強度で行なうことが必要である(約5 mJ/cm²/パルス以上)。しかし、マトリックス内で活性種を発生させる過程では、水銀ランプのような低強度の定常光光源を用いることもできる。また、低温基板上のマトリックス物質層は単一成分の光反応性物質を含む単層でもよいが、複数の光反応性物質をマトリックス内に希薄に分散させることや多層状に積層することも可能である。複数の活性種を基材表面で混合・反応させることで、より反応性の高い活性種を生成させることができる。複数の光反応性物質を用いる場合には、それぞれの物質に適した波長の照射が望ましいので、光照射を多波長で行うことも効果的である。

【0016】真空容器内の温度85 Kのサファイヤ基板上に、マトリックス物質としてパーフルオロヘキサン(1)と光反応性物質としてペンタフルオロフェニルアジド(2)を約100:1の混合モル比で固体層として堆積させ、最適波長であるKrFエキシマレーザー(波長248 nm)を 25 mJ/cm^2 /パルスで照射したところ、アブレーションが観測された。固体層から放出される気化物質の発光スペクトルを測定したところ、パーフルオロフェニルナイトレン(3)からの発光が検出され、その存在が確認された(図1)。ちなみに、(1)を用いずに(2)のみの固体層にアブレーションを行ったところ、(3)からの発光は検出されなかったことから、マトリックス物質を用いることによって、(3)が大量に発生していることがわかった。また、レーザーの強度を 2 mJ/cm^2 /パルスに低下させて、マトリックス物質内での光分解のみを行ったところ、(3)の生成が紫外・可視吸収スペクトルから確認されるとともに、マトリックス物質内で安定に存在していることが判明した。したがって、マトリックス物質内に分散させた光反応性物質をレーザーで光分解することで、高効率に活性種を生成させることができる。

【0017】上記の方法で、発生させた活性種のビームをポリエチレンテトラフルレート(PET)に照射したところ、目視観察では表面に変化は認められなかったが、X線光電子分光測定によって表面の元素分析を行ったところ、処理前は炭素と酸素のピークのみが観測されたが、処理後は炭素、窒素、酸素、フッ素のピークが検出された(図2および図3)。これは、(3)がPET表面に化学結合を介して固定化されていることを示しており、化学反応性の高い(3)がPET表面と反応したことが判明した。

【0018】これらの活性種の照射によって表面改質された高分子成形品などの有機材料は、バルクの諸特性が保持されたままその表面層だけが高機能化されているために、素材の長所を生かした上で、親水・親油性や親水・親油性の向上、表面接着性、色素の吸着、非線形光学特性、光反射・屈折特性、光導波路特性、医療材料、ならびに、細胞の増殖基盤などに応用範囲を広げることが可能である。また、このような活性種による処理を多段階で行うことによって、高機能性多層膜を作成することができる。

【0019】また、本発明は、高分子フィルムの改質した部位に相当するマスク(金属板製パターンなど)を通して活性種ビームを照射することで、希望する照射部分のみに、表面処理を行なうことが可能である。一方、エキシマレーザーのビームは、ヘリウム・ネオンレーザー、アルゴン及びクリプトンイオンレーザーやNd+:YAGレーザー等の他のレーザーのビームと比較して、ビーム形状は大きく、大量に活性種を発生させることができるので、大面積処理にも容易に対応できる。特

に、本発明では、紫外レーザーによる非熱的な光化学反応により、活性種を発生できるので、極めて効果的に表面処理を行なうことができる。

【0020】前記高分子成形品には、フィルム、シート、繊維、繊維強化樹脂、樹脂成形品等の各種の材料が包含され、必ずしも最終的な製品としての成形品である必要はなく、その形状に限定はない。なお、対象となる樹脂は、非晶性、結晶性、芳香族系、非芳香族系のいずれにおいてもよく、炭化水素樹脂やフッ素樹脂のいずれか、これらの共重合化合物か、または、これらの混合物からなる合成樹脂であることができる。また、フッ素樹脂と炭化水素モノマーとの共重合物においても同様に表面を機能化することが可能である。

【0021】

【実施例】次に本発明を実施例に基づきさらに詳細に説明する。

実施例1

真空容器内の温度85 Kのサファイヤ基板の上に、マトリックス物質としてパーフルオロヘキサン(1)と光反応性物質としてペンタフルオロフェニルアジド(2)を約100:1の混合比(モル比)で固体層として堆積させ、KrFエキシマレーザーを 25 mJ/cm^2 /パルスで照射したところ、アブレーションが観測された。固体層から放出される気化物質の発光スペクトルを測定したところ、パーフルオロフェニルナイトレン(3)からの発光が検出され、(3)の存在が確認された(図1)。さらに、発生させた活性種のビームをポリエチレンテトラフルレート(PET)に照射したところ、目視観察では変化は認められなかったが、X線光電子分光測定によって表面の元素分析を行ったところ、処理前は炭素と酸素のピークのみが観測されたが、処理後は炭素、窒素、酸素、フッ素のピークが検出された(図2および図3)。以上の結果から、(3)がレーザー照射によって高効率に(2)から生成し、PET表面と反応することで、化学結合を介して固定化されていることがわかった。また、PET表面の水に対する接触角は、その活性種照射処理によって70度から110度に変化し、親水化していることが確認された。

【0022】実施例2

真空容器内の温度85 Kのサファイヤ基板の上にマトリックス物質としてパーフルオロヘキサン(1)と光反応性物質としてペンタフルオロフェニルアジド(2)を約100:1の混合比で固体層として堆積させ、KrFエキシマレーザーを 25 mJ/cm^2 /パルスで照射したところ、アブレーションが観測された。さらに、発生させた活性種のビームを金基板上のヘキサデシチオール単分子膜に照射したところ、目視観察では表面に変化は認められなかったが、X線光電子分光測定によって表面の元素分析を行ったところ、処理前は炭素と硫黄のピークのみが観測されたが、処理後は新たに窒素とフッ素

のピークが検出された。また、反射赤外吸収測定から処理膜には芳香環のピーク (1525 cm^{-1}) が検出され、パーフルオロフェニルナイトレンが芳香環構造を保ったまま表面に固定化されていることが判明した。また、ヘキサデシルチオール単分子膜表面の水に対する接触角は、その活性種照射処理によって90度から130度に変化し、親水化していることが確認された。

【0023】実施例3

真空容器内の温度85Kのサファイア基板上にマトリックス物質としてパーフルオロヘキサン(1)と光反応性物質としてパーフルオロ無水酢酸(4)を約100:1の混合比で固体層として堆積させ、KrFエキシマレーザーを 25 mJ/cm^2 /パルスで照射したところ、アブレーションが観測された。さらに、発生させた活性種のビームを金基板上のヘキサデシルチオール単分子膜に照射したところ、目視観察では変化は認められなかったが、X線光電子分光測定によって表面の元素分析を行ったところ、処理前は炭素と硫黄のピークのみが観測されたが、処理後は新たに酸素とフッ素のピークが検出された。したがって、トリフルオロメチル基やトリフルオロアセチル基が表面に固定化されていることが判明した。また、その表面の水に対する接触角は、活性種の照射処理によって70度から120度に変化し、親水化していることが確認された。

【0024】実施例4

真空容器内の温度85Kのサファイア基板上にマトリックス物質としてパーフルオロヘキサンと光反応性物質と

してヒドランジンを約100:1の混合比で固体層として堆積させ、ArFエキシマレーザーを 25 mJ/cm^2 /パルスで照射したところ、アブレーションが観測された。さらに、発生させた活性種のビームをポリテトラフルオロエチレン(PTFE)に照射したところ、目視観察では変化は認められなかったが、X線光電子分光測定によって表面の元素分析を行ったところ、処理前は炭素とフッ素のピークのみが観測されたが、処理後は新たに酸素のピークが検出されるとともに、フッ素の強度が低下した。また、表面が親水化していることから、PTFE表面ではF原子が取り除かれ、代わりに酸素原子を含む親水基が置換したことが判明した。

【0025】

【発明の効果】本発明によれば、固体層に紫外レーザーを照射させることにより、反応性の高い活性種を高純度かつ高効率に発生させることができる。また、この活性種のビームにより固体表面を改質させることにより、極めて効果的に精密で均一な高機能化表面を得ることができる。

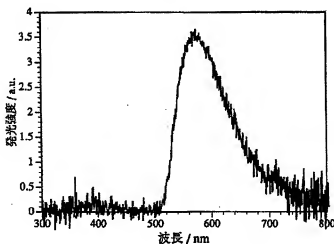
【図面の簡単な説明】

【図1】実施例1において、混合固体層から放出された気化物質の発光スペクトルである。

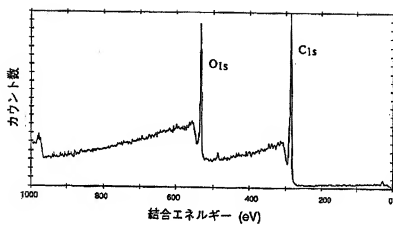
【図2】実施例1において、気化物質を照射する前のPETフィルムのXPSスペクトルである。

【図3】実施例1において、気化物質を照射する後のPETフィルムのXPSスペクトルである。

【図1】



【図2】



【図3】

